

補助事業番号 2019M-185

補助事業名 2019年度 ナノカーボン材料を用いた高性能ウェアラブル熱計測デバイスの研究開発 補助事業

補助事業者名 名古屋大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 廣谷 潤

1 研究の概要

本研究では、ナノカーボン材料を用いたウェアラブル熱計測デバイスの研究開発を目的とする。まずは伸縮可能な基板上へのカーボンナノチューブ薄膜形成技術や電極形成技術、トランジスタ作製のための半導体型カーボンナノチューブ分離技術などの開発を行った。さらに有限要素解析による熱・力学シミュレーションを行い、伸縮可能デバイスのシミュレーションによる検討を可能にした。さらにデバイス設計に必要な熱・電気物性評価を行うために、ラマン分光による熱伝導率計測システムを構築した。加えて、シミュレーションによる事前設計により、ゼーベック係数が評価可能な実験系を構築することもできた。以上の実験とシミュレーションが融合した研究により、カーボンナノチューブを用いたウェアラブルデバイスの作製を目指して研究開発を実施した。

2 研究の目的と背景

フレキシブルで伸縮可能なエレクトロニクスは電子皮膚や健康・医療デバイスなどのウェアラブルデバイスへの幅広い応用が期待される。材料の候補は様々なものが挙げられるが、有機半導体や導電性ポリマー、非晶質シリコンなどの様々な導電性材料と比較して、カーボンナノチューブ(CNT)薄膜はキャリア移動度、透明性、伸縮性や柔軟性など多くの点で優れている。

本研究ではCNT薄膜を用いることで透明で存在を感じさせずに生体の熱的情報をセンシングできるデバイスの創製を目的とする。透明で伸縮可能なウェアラブル熱測定デバイスの実現により、複雑局面形状を有する対象物の熱物性測定、スポーツ時の局所体温変化、肌から浸透する熱拡散の違い、赤ちゃんなどの動きの激しい人の体温リアルタイム測定などが可能になり、センサと人間が密接かつ自然に調和した社会を実現できる。

3 研究内容

本研究では、熱計測のプロトタイプとなるデバイス作製のために、現在伸縮基板(PDMS)上に半導体プロセスの確立を進めた。デバイス作製を行う上で最大の課題は、伸縮可能な基板上へのカーボンナノチューブ薄膜形成方法の確立とデバイス設計に必要な熱・電気物性評価である。そこでまずはカーボンナノチューブの熱物性評価を行うためにラマン分光による熱伝導率計測装置を構築した。温度制御はペルチェ素子を用いて行い、真空中で温度制御を行ったうえでの熱デバイス計測が可能であるだけでなく、未知のカーボンナノチ

ューブ薄膜の熱伝導率を含む、様々な材料の熱物性評価を実施できるも計測可能な点に特徴がある。熱伝導率を計測するためには、測定対象の温度を変化させた際のラマン信号の温度抵抗係数が未知である課題があった。まずは、おの温度抵抗係数を測定したうえで、この実験装置を用いてカーボンナノチューブ薄膜の熱物性計測を行った結果、熱伝導率についてはおよそ 10W/mK であるということがわかった。さらにカーボンナノチューブ Raman 分光計測において、カーボンナノチューブの結晶性に関わる指標 (G/D 比) をパラメータとして、その G/D 比と温度依存性を調査した。この G/D 比の温度依存性は、これまで一定の値であるとみなされてきたが、ここで新規の発見があり、カーボンナノチューブの欠陥密度によって、温度依存性が異なることを示唆する結果が得られた。これは欠陥が増えることにより、CNT の炭素間の力定数が弱くなり温度に非敏感になったと予想している。この現象を追求するために、現在分子動力学法によるフォノン振動解析を新たに事業に加えてシミュレーション系の立ち上げを進めているところである。

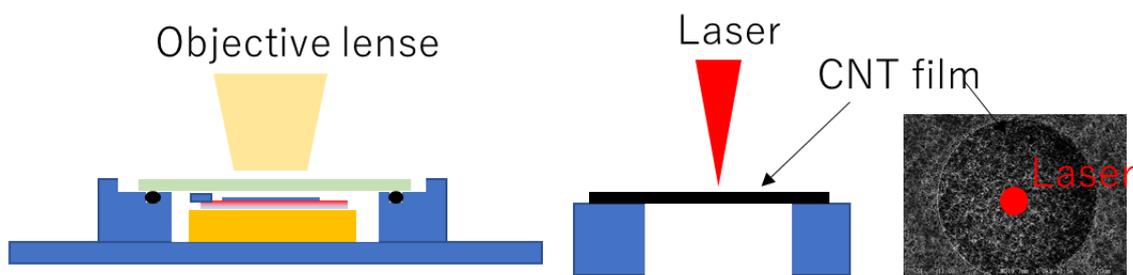


図 1. ラマン分光法によるカーボンナノチューブ薄膜の熱物性計測

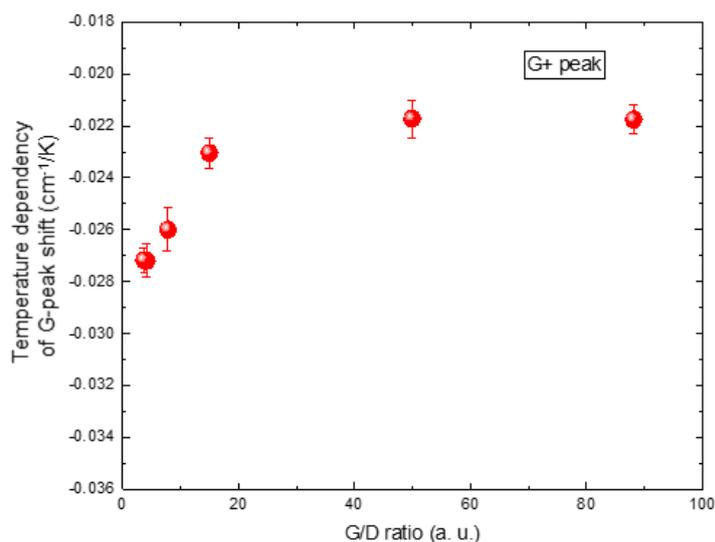


図 2. カーボンナノチューブ薄膜のラマン分光 G/D 比と温度シフト依存性

実験と並行して事前の計画通り、ABAQUS を用いたシミュレーションシステムを構築した。ABAQUS の新規環境構築にあたって、ABAQUS のバージョンが新しくなったためにシミュレーションに変更を加える自作の C 言語プログラムとの整合性が合わず、まずは環境構築に時間を要したが、1 か月遅れで達成することができた。伸縮材料の標準サンプルの熱計測に関しては、まずは定常比較法を用いて実施したが、ゴム系の材料については薄い材料であるために大気中での熱計測では対流の影響が大きく、測定に大きな誤差があることがわかった。現在、真空中での計測可能な実験系を新規に構築して研究を進めているところである。

さらに材料を引っ張った場合のひずみ分布を、画像解析を用いて可視化可能なシステムを構築した。現在は、PDMS の上にカーボンナノチューブ薄膜の成膜が完了次第、本計測システムの超弾性体への拡張と、引張試験機に電気伝導率などが測定可能なように装置の改良を引き続き進めているところである。

また、1 年目で構築した ABAQUS による有限要素解析では対応できない部分がでてきたことから、Hyperworks によるシステム変更を実施した。論文執筆段階のため詳細は差し控えるが、熱分布計測と力学解析ができるようになった。これを用いて、カーボンナノチューブなどの材料のゼーベック係数を評価するためのデバイス設計を実施した。事前の Hyperworks によるシミュレーションにより、Si 基板上のラインヒーターによりゼーベック係数評価が可能な程度 10K 以上の温度上昇が加わることが分

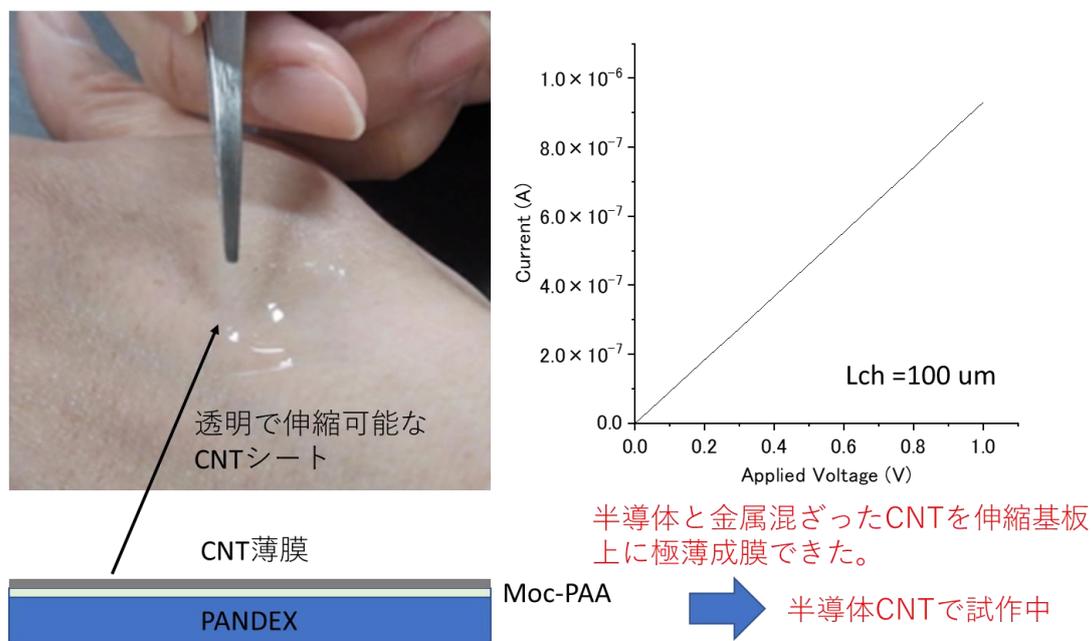


図 3. 伸縮可能な基板(PANDEX)上への極薄 CNT 成膜結果と電気特性評価結果

かった。

さらに多糖を用いた安価な半導体カーボンナノチューブ分離方法を確立した。分離したカーボンナノチューブの半導体純度は97%と非常に高く、これを用いて作製したカーボンナノチューブ薄膜トランジスタは6桁以上のON/OFF比、100 $\mu\text{A}/\text{mm}$ もの最高レベルの高いON電流密度を示した。さらに、プラスチック基板上だけでなく、伸縮可能な基板(PANDEX)へのカーボンナノチューブ成膜を実施した。まずは半導体型と金属型の混合したカーボンナノチューブによるものであるが、比較的良好な導電性であることを確認した。現在は引き続き半導体型カーボンナノチューブによる成膜にと陸でいる段階である。

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

今後は産業応用を見越してより安価なカーボンナノチューブを用いた半導体分離方法を確立させるとともに、大量に分離した際の質の確保にも取り組んでいく。COVID-19の影響により、装置の納品などで大幅な遅れが生じた結果、熱測定デバイスの作製と評価は今後の継続課題である。

しかしながら、伸縮可能な基板上へのカーボンナノチューブ成膜方法を確立できた点や、有限要素解析による熱・電気評価シミュレーション、さらには熱伝導率や電気伝導率、ゼーベック係数などの特性評価が可能な実験系構築と評価まで完了しており、引き続き研究を継続させることで、ウェアラブルな熱測定デバイスの実現を目指していく。これにより、ヒトの肌などに貼り付けて常時健康をモニタリングできるデバイスを実現することができ、病気の早期発見のための電子デバイスとしての役割がきたいできる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本補助事業は3名の電子工学、機械工学、化学に特徴をもつ異分野若手研究者により実施した。これまでカーボンナノチューブを用いたデバイスはいくつか開発されてきたが、熱特性に焦点を当てたウェアラブルデバイスの実現例は少なく、また実現するための課題も多岐にわたり非常に困難極める研究開発であった。

COVID-19などの影響により、物品調達や出張による互いの実験環境の理解や実施などの点で遅れ、またそもそも交流ができないなどの問題も生じた。しかしながら、WEBの大体ツールなどを駆使しつつ、物品調達の遅れにより実験できない問題などはシミュレーションを先行させるなどしてなんとか代替できた。

実際のウェアラブルデバイス作製と評価はCOVID-19などの影響もあって、引き続き実施していくこととなるが、若手研究者が異分野融合により研究を実施できた点で、本補助事業によるサポートは非常に有意義かつ効果的であった。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- M. Endo, H. Uchiyama, Y. Ohno, J. Hirotsu, [Poster] "Temperature dependence of Raman G-band shift in defective single-walled carbon nanotubes", The 59th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2020.09.18, Online, 3P-5 他3件
- Y. Matsunaga, J. Hirotsu, Y. Ohno, and H. Omachi, "Cross-linking gelation of isomaltodextrin for the chromatographic separation of semiconducting carbon nanotubes", Appl. Phys. Exp. 14, 017001-1-3 (2020). doi:10.35848/1882-0786/abd28b
- H. Omachi, K. Matsumoto, K. Ueno, J. Hirotsu, and Y. Ohno, "Fabrication of Carbon Nanotube Thin Films for Flexible Transistor Applications using a Cross-linked Amine Polymer", Chem. Eur. J. 26, 6118-6121 (2020). doi:10.1002/chem.202000228

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

2019年度ナノカーボン材料を用いた
高性能ウェアラブル熱計測デバイスの研究開発補助事業
研究報告書
名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻
廣谷 潤

WEBに掲載した研究報告書

2019年度 ナノカーボン材料を用いた高性能ウェアラブル熱計測デバイスの研究開発報告書

URL: <http://jhirotani.html.xdomain.jp/>

※研究報告書PDFパスワード(執筆中論文用データ含むためパスワードを設定): hiro0511

(2) (1)以外で当事業において作成したもの

特になし。

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 名古屋大学大学院工学研究科
(ナゴヤダイガクダイガクインコウガクケンキュウカ)

住 所: 〒 460-8601
愛知県名古屋市千種区不老町

担 当 者: 助教 廣谷 潤 (ヒロタニ ジュン)

担 当 部 署: 電子工学専攻 (デンシコウガクセンコウ)

E - m a i l: hirotani@nuee.nagoya-u.ac.jp

U R L: <https://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/electronic/index.html>